

METHOD FOR PREVENTING FADING OF ORGANIC COLORING MATERIAL DUE TO LIGHT AND COLOR PHOTOGRAPHIC MATERIAL

Publication number: JP4178647

Publication date: 1992-06-25

Inventor: UCHIDA TAKU

Applicant: KONISHIROKU PHOTO IND

Classification:

- international: **G03C7/392; C09B67/00; C09K3/00; C09K3/00;**
G03C7/392; C09B67/00; C09K3/00; C09K3/00; (IPC1-
7): C09B67/00; C09K3/00; G03C7/392

- european:

Application number: JP19900305992 19901114

Priority number(s): JP19900305992 19901114

Report a data error here

Abstract of **JP4178647**

PURPOSE:To prevent the fading of an org. coloring material due to light and to improve the stability of a dyestuff or coloring matter to light by allowing the org. coloring material to coexist with a specified compd. **CONSTITUTION:**An org. coloring material is allowed to coexist with at least one kind of compd. represented by the formula to prevent the fading of the org. coloring material due to light. In the formula, each of R1-R3 is a substituent, each of (n) and (m) is an integer of 0-3, in the case of n>2, plural R2's may be different from each other, and in the case of m>2, plural R3's may be different from each other.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

⑫ 公開特許公報(A) 平4-178647

⑤ Int. Cl.³ 識別記号 庁内整理番号 ⑬ 公開 平成4年(1992)6月25日
 G 03 C 7/392 A 8910-2H
 C 09 B 67/00 L 7306-4H
 // C 09 K 3/00 1 0 4 9049-4H
 審査請求 未請求 請求項の数 2 (全14頁)

⑭ 発明の名称 有機着色物質の光褪色防止方法及びカラー写真材料

⑯ 特 願 平2-305992

⑰ 出 願 平2(1990)11月14日

⑱ 発 明 者 内 田 卓 東京都日野市さくら町1番地 コニカ株式会社内

⑲ 出 願 人 コニカ株式会社 東京都新宿区西新宿1丁目26番2号

⑳ 代 理 人 弁理士 岩間 芳雄

明 細 書

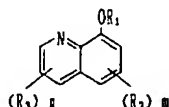
1. 発明の名称

有機着色物質の光褪色防止方法及び
 カラー写真材料

2. 特許請求の範囲

(1) 有機着色物質と、下記一般式〔1〕で示される化合物の少なくとも1種とを共存させることにより、有機着色物質の光に対する褪色を防止することを特徴とする有機着色物質の光褪色防止方法。

一般式〔1〕



(式中、R₁、R₂及びR₃は置換基を表す。
 n および m は 0～3 の整数を表し、n および m が 2 以上の時、複数の R₂ および R₃ は同じでも異なってもよい。)

(2) 請求項(1)記載の一般式〔1〕で示される化合物の少なくとも1種を含有させたことを特徴とするカラー写真材料。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は有機着色物質の光褪色防止方法及びカラー写真材料に関する。

〔発明の背景〕

一般に、有機着色物質が光によって褪色する傾向があることは広く知られている。インク、繊維の染料、またはカラー写真などの分野で、このような有機着色物質の光褪色性を防止する研究が行われている。

本発明は、かかる有機着色物質の光褪色防止の目的で、極めて有利に用いられる。

本発明において用いられる有機着色物質とは、日光の照射下において、人間の目に有色に見える物質を意味し、一般的にはメタノール溶液中で 300nm～800nm に少なくとも1つの吸収極大を有する有機物質のことを意味する。

また、本明細書において、光という用語は、約300nm から約800nm 以下の電磁波を意味し、約400nm 未満の紫外線、約400nm～約700nm の可視光線および約700nm～約800nm の赤外線を含む。

有機着色物質、例えば色素または染料等の耐光性を向上せしめる方法については、多くの報告がある。例えば米国特許3,432,300号には、インドフェノール、インドアニリン、アゾおよびアゾメチン染料のようなカラー写真に用いられる有機化合物を縮合複素環系を有するフェノールタイプの化合物と混合することにより、可視および紫外部の光に対する堅牢性が改良されることが述べられている。

ハロゲン化銀カラー写真感光材料の分野では、カプラーから得られる色素像は長時間に亘って光に曝されたり、高温高湿下に保存されても変褪色しないことが望まれる。

しかし、これらの色素像の主として紫外線或いは可視光線に対する堅牢性は満足できる状態には

なく、これらの活性光線の照射を受けるとたやすく変褪色することが知られている。このような欠点を除去するために、従来、褪色性の少ない種々のカプラーを選択して用いたり、紫外線から色素画像を保護するために紫外線吸収剤を用いたり、或いはカプラー中に耐光性を付与する基を導入したりする方法等が提案されている。

しかしながら、例えば紫外線吸収剤を用いて色素画像に満足すべき耐光性を与えるには、比較的多量の紫外線吸収剤を必要とし、この場合、紫外線吸収剤自身の着色のために色素画像が著しく汚染されてしまうことがあった。また、紫外線吸収剤を用いても可視光線による色素画像の褪色防止にはなんら効果を示さず、紫外線吸収剤による耐光性の向上にも限界がある。更にフェノール性水酸基あるいは加水分解してフェノール性水酸基を生成する基を有する色素画像褪色防止剤を用いる方法が知られており、例えば特公昭48-31256号、同48-31625号、同51-30462号、特開昭49-134326号および同49-134327号にはフェノールおよびビ

スフェノール類、米国特許3,069,262号にはピロガロール、没食子酸およびそのエステル類、米国特許2,360,290号および同4,015,990号には α -トコフェロール類およびそのアシル誘導体、特公昭52-27534号、特開昭52-14751号および米国特許2,735,765号にはハイドロキノン誘導体、米国特許3,432,300号、同3,574,627号には6-ヒドロキシクロマン類、米国特許3,573,050号には5-ヒドロキシクロマン誘導体および特公昭49-20977号には6, 6'-ジヒドロキシ-2, 2'-スビロピクロマン類等を用いることが提案されている。しかし、これらの化合物は色素の不褪色や変色防止剤としての効果がある程度はみられるが十分ではない。

また、有機着色化合物の光に対する安定性を、その吸収ピークが着色化合物のピークよりも深色性であるようなアゾメチン消光化合物を使用して改良することが英国特許1,451,000号に記載されているがアゾメチン消光化合物自身が着色しているため着色物質の色相への影響が大きく不利であ

る。また、金属錯体を、ポリマーの光劣化防止に使用することがジャーナル・オブ・ポリマーサイエンス、ポリマーケミストリー編(J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.) 12巻、993頁(1974)、ジャーナル・オブ・ポリマーサイエンス、ポリマーレター編(J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed.) 13巻、71頁(1975)などに記載されており、また金属錯体による染料の光に対する安定化を行う方法が特開昭50-87649号およびリサーチ・ディスクロージャー(Research disclosure) No.15162 (1976)に記載されているが、これらの錯体は、褪色防止効果そのものが大きくない上に、有機溶媒への溶解性が高くないので、褪色防止効果を発揮せしめるだけの量を加えることができない。更に、これらの錯体は、それ自身の着色が大きいために、多量に添加すると、有機着色物質、とくに色素の色相ならびに純度に悪影響を及ぼす。

更に、各種金属錯体による染料の光安定化の方法が特開昭54-62826号、同54-62987号、同54-651

85号、同54-69580号、同54-72780号、同54-82384号、同54-82385号、同54-82386号、同54-138581号、同54-138582号、同55-12129号、同55-152750号、同56-168652号、同56-167138号、同57-161744号、特公昭57-19770号等に記載されている。

しかしながら、上記の方法によっても錯体それ自体の着色を低下させるには未だ不十分であり、有機着色物質、特に色素もしくは染料の色相ならびに純度への悪影響を取り除くことはできない。

また、これらの公知の金属錯体をハロゲン化銀カラー写真感光材料（以下、カラー写真材料という。）に適用した場合、現像処理されたカラー写真材料の未発色部に汚染が発生し易い。特に現像処理済みのカラー写真材料を高温、高湿の条件下に保存した場合に汚染の発生が著しく増加する。

その他、リン化合物による染料の安定化の方法が特開昭61-187150号、同61-252553号、同63-113536号、同63-314543号等に記載されている。これらリン化合物は多少褪色防止効果を示すものの、まだ不十分であり、さらに効果の大きな化合

物が望まれている。

〔発明の目的〕

本発明の目的は、有機着色物質の光に対する安定性を改良する方法を提供することである。

本発明の他の目的は、有機着色物質、特に色素もしくは染料の光に対する安定性を改良する方法を提供することである。

更に、本発明のまた他の目的は、カラー写真材料の未発色部の汚染を発生することなしにカラー写真画像を形成する色像の光に対する安定性を改良することにある。

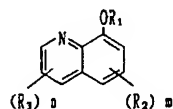
〔発明の構成〕

本発明の上記目的は、下記の構成によって達成された。

(1) 有機着色物質と、下記一般式〔I〕で示される化合物の少なくとも1種とを共存させることにより、有機着色物質の光に対する褪色を防止することを特徴とする有機着色物質の光褪色防止方法。

以下余白

一般式〔I〕



（式中、 R_1 、 R_2 及び R_3 は置換基を表す。 n および m は0～3の整数を表し、 n および m が2以上の時、複数の R_2 および R_3 は同じでも異なってもよい。）

(2) 上記(1)項記載の一般式〔I〕で示される化合物の少なくとも1種を含有させたことを特徴とするカラー写真材料。

以下、本発明をより具体的に説明する。

上記一般式〔I〕において、 R_2 および R_3 で表される置換基としては特に制限はなく、代表的には、アルキル、アリール、アニリノ、アシルアミノ、スルホンアミド、アルキルチオ、アリールチオ、アルケニル、シクロアルキル等の各基が挙げられるが、この他にハロゲン原子及びシクロア

ルケニル、アルキニル、複素環、スルホニル、スルフィニル、ホスホニル、アシル、カルバモイル、スルファモイル、シアノ、ヒドロキシル、アルコキシ、シクロアルコキシ、アリールオキシ、複素環オキシ、シロキシ、アシルオキシ、カルバモイルオキシ、アミノ、アルキルアミノ、イミド、ウレイド、スルファモイルアミノ、アルコキシカルボニルアミノ、アリールオキシカルボニルアミノ、アルコキシカルボニル、アリールオキシカルボニル、複素環チオの各基等も挙げられる。

R_2 および R_3 で表されるアルキル基としては、炭素数1～32のものが好ましく、直鎖でも分岐でもよい。

R_2 および R_3 で表されるアリール基としては、フェニル基が好ましい。

R_2 および R_3 で表されるアシルアミノ基としては、アルキルカルボニルアミノ基、アリールカルボニルアミノ基等が挙げられる。

R_2 および R_3 で表されるスルホンアミド基としては、アルキルスルホニルアミノ基、アリール

スルホニルアミノ基等が挙げられる。

R_2 および R_3 で表されるアルキルチオ基、アリールチオ基におけるアルキル成分、アリール成分には上記 R_2 および R_3 で表されるアルキル基、アリール基が挙げられる。

R_2 および R_3 で表されるアルケニル基としては、炭素数 2～32 のもの、シクロアルキル基としては、炭素数 3～12、特に 5～7 のものが好ましく、アルケニル基は直鎖でも分岐でもよい。

R_2 および R_3 で表されるシクロアルケニル基としては、炭素数 3～12、特に 5～7 のものが好ましい。

R_2 および R_3 で表されるスルホニル基としては、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基等；

スルフィニル基としては、アルキルスルフィニル基、アリールスルフィニル基等；

ホスホニル基としては、アルキルホスホニル基、アルコキシホスホニル基、アリールオキシホスホニル基、アリールホスホニル基等；

アシル基としては、アルキルカルボニル基、アリールカルボニル基等；

カルバモイル基としては、アルキルカルバモイル基、アリールカルバモイル基等；

スルファモイル基としては、アルキルスルファモイル基、アリールスルファモイル基等；

アシロキシ基としては、アルキルカルボニルオキシ基、アリールカルボニルオキシ基等；

カルバモイルオキシ基としては、アルキルカルバモイルオキシ基、アリールカルバモイルオキシ基等；

ウレイド基としては、アルキルウレイド基、アリールウレイド基等；

スルファモイルアミノ基としては、アルキルスルファモイルアミノ基、アリールスルファモイルアミノ基等；

複素環基としては、5～7 員のものが好ましく、具体的には 2-フリル基、2-チエニル基、2-ピリミジニル基、2-ベンゾチアゾリル基等；

複素環オキシ基としては、5～7 員の複素環を

有するものが好ましく、例えば 3, 4, 5, 6-テトラヒドロピラニル-2-オキシ基、1-フェニルテトラゾール-5-オキシ基等；

複素環チオ基としては、5～7 員の複素環チオ基が好ましく、例えば 2-ビリジルチオ基、2-ベンゾチアゾリルチオ基、2, 4-ジフェノキシ-1, 3, 5-トリアゾール-6-チオ基等；

シロキシ基としては、トリメチルシロキシ基、トリエチルシロキシ基、ジメチルブチルシロキシ基等；

イミド基としては、コハク酸イミド基、3-ヘプタデシルコハク酸イミド基、フタルイミド基、グルタルイミド基等が挙げられる。

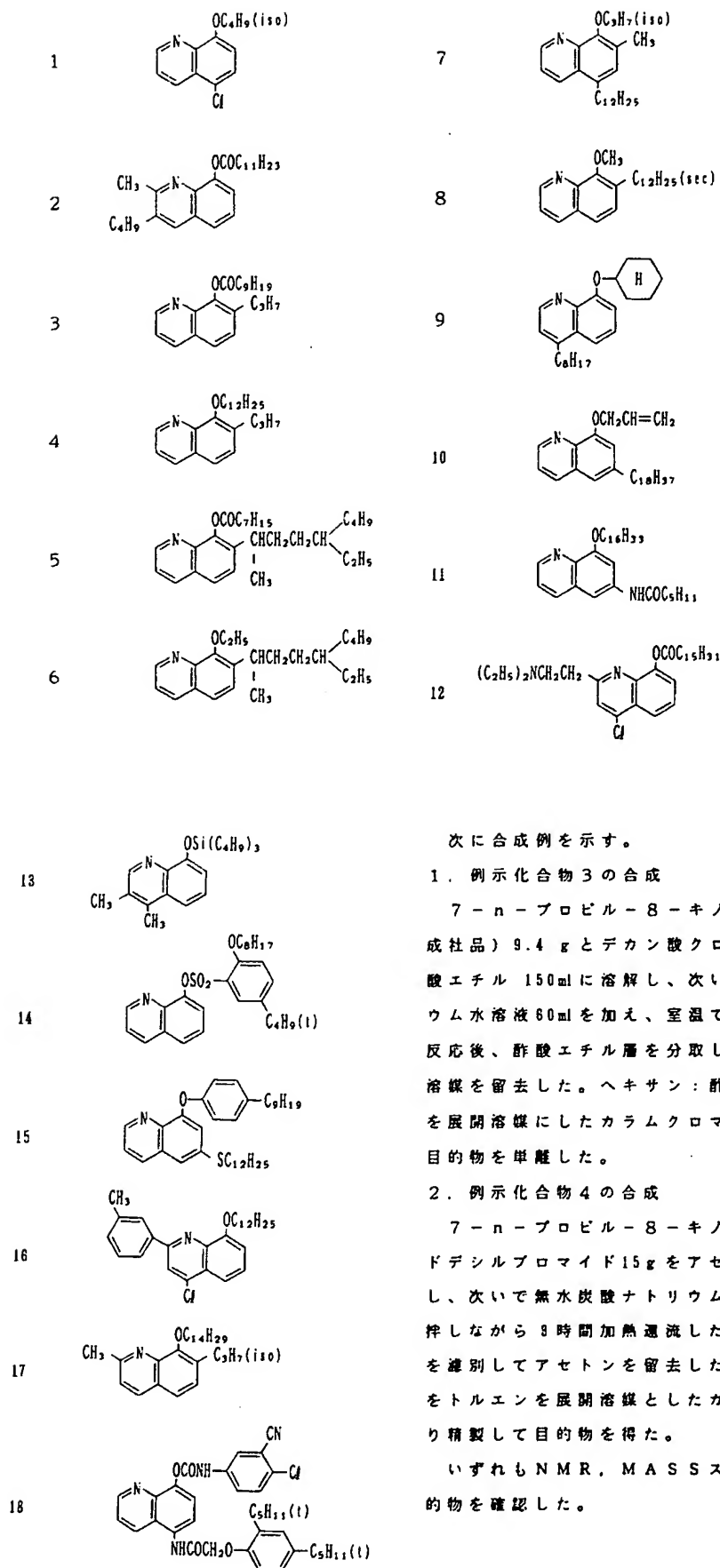
一般式 [1] において、 R_1 で表される置換基としては、 R_2 および R_3 で示した、アルキル、アリール、アルケニルおよびシクロアルキル等の各基および R_4 , SO_2 -, R_5 , CO -, R_6 , $COCO$ -, R_7 , $NHCO$ -,

R_8 , $NHSO_2$ - および R_{10} $\begin{matrix} R_9 \\ \diagup \\ S \\ \diagdown \\ R_{11} \end{matrix}$ i- で示される

各基が挙げられる。ここで $R_4 \sim R_{11}$ は R_2 および R_3 で示したアルキル基、アリール基、アルケニル基およびシクロアルキル基等が挙げられる。これらアルキル基、アリール基、アルケニル基およびシクロアルキル基は、さらに置換基を有していてもよい。

次に本発明の一般式 [1] で表される化合物を以下に示すが、本発明はこれに限定されるものではない。

以下余白



次に合成例を示す。

1. 例示化合物3の合成

7-n-プロピル-8-キノリノール(東京化成社品)9.4gとデカン酸クロライド10.5gを酢酸エチル150mlに溶解し、次いで10%酢酸ナトリウム水溶液60mlを加え、室温で2時間攪拌した。反応後、酢酸エチル層を分取し、水洗乾燥した後、溶媒を留去した。ヘキサン:酢酸エチル=7:3を展開溶媒にしたカラムクロマトにより残渣から目的物を単離した。

2. 例示化合物4の合成

7-n-プロピル-8-キノリノール9.4gとドデシルブロマイド15gをアセトン150mlに溶解し、次いで無水炭酸ナトリウム6.4gを加え、攪拌しながら8時間加熱還流した。反応後、無機物を濾別してアセトンを留去した後、得られた残渣をトルエンを展開溶媒としたカラムクロマトにより精製して目的物を得た。

いずれもNMR, MASSスペクトルにより目的物を確認した。

本発明の一般式〔I〕で示される化合物（以下、本発明の化合物という。）の使用量は、本発明に用いられる有機着色物質に対して5～400モル%が好ましく、より好ましくは10～300モル%である。

本発明に用いられる有機着色物質は、塩基性染料、酸性染料、直接染料、可溶性建染染料、媒染染料などの水溶性染料、硫黄染料、建染染料、油溶染料、分散染料、アゾイック染料、酸化染料の如き不溶性染料、あるいは反応性染料などの染色的性質上の分類に属する染料をすべて包含する。

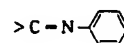
これらの有機着色物質は、メタノール溶液中で300nmから800nm、好ましくは400nmから700nmに少なくとも1つの吸収極大を有している。

これらの染料のうち、本発明に好ましく用いられる染料はキノニンイミン染料（アジン染料、オキサジン染料、チアジン染料など）、メチン及びポリメチン染料（シアニン染料、アゾメチン染料など）、アゾ染料、アントラキノン染料、インドアミン及びインドフェノール染料、インジゴイド染

料、カルボニウム染料、ホルマザン染料などの化学構造上の分類に属する染料を包含する。

本発明に用いられる有機着色物質は、写真の分野で用いられる画像形成用染料、例えばカラードカブラー、DRR化合物、DDRカブラー、アミドラゾン化合物色素現像薬などから形成される染料、銀色素漂白法用染料などをすべて包含する。

本発明の有機着色物質として用いられるのに特に好ましい染料は、アントラキノン、キノニンイミン、アゾ、メチン、ポリメチン、インドアミン、インドフェノールおよびホルマザン染料等である。本発明に最も好ましく用いられる染料は、メチンおよびポリメチン染料ならびにインドアミンおよびインドフェノール染料である。この染料は、下記の基を有する化合物を包含する。



上記基中のフェニル基は無置換のフェニル基のみならず、置換されたフェニル基、例えばアルキル基、アルコキシ基、ハロゲン原子、アミノ基な

どで置換されたフェニル基をも意味する。

写真材料に、本発明の化合物を少なくとも1種、含有させることによりカブラーから形成された色素画像の光褪色を防止することができる。

上記染料形成カブラーはイエロー、マゼンタ及びシアン染料形成タイプのものを包含する。

このカブラーは、例えば米国特許3,277,155号および同3,458,815号に記載されているような、いわゆる4当量型のもの、またはカブリング位の炭素原子がカブリング反応時に離脱することのできる置換基（スプリットオフ基）で置換されている2当量型のものであってもよい。

本発明において好ましいイエロー色素像形成カブラーとしては、ベンゾイルアセトアニリド型、ビバロイルアセトアニリド型カブラーがあり、マゼンタ色素像形成カブラーとしては、5-ピラゾロン系、ピラゾロトリアゾール系、イミダゾピラゾール系、ピラゾロピラゾール系、ピラゾロテトラゾール系、ピラゾリノベンツイミダゾール系、インダゾロン系カブラーがあり、シアン色素像形

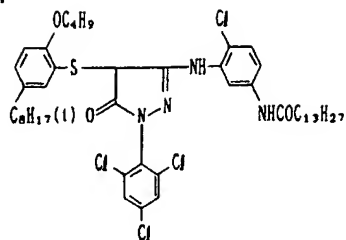
成カブラーとしては、フェノール系、ナフトール系、ピラゾロキナゾロン系、ピラゾロアゾール系、イミダゾール系カブラーがある。

これらのイエロー、マゼンタおよびシアン色素形成カブラーの各具体例は、写真業界において公知であり、本発明においては、これら公知のすべてのカブラーが包含される。

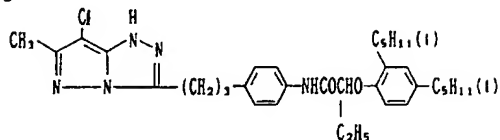
次に、本発明で用いられるイエローカブラーの代表的具体例を挙げる。

以下余白

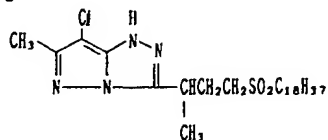
M-4



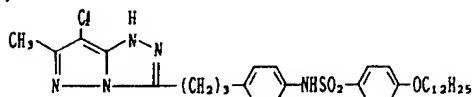
M-5



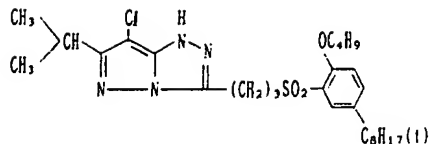
M-6



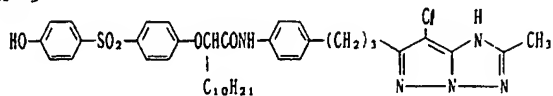
M-7



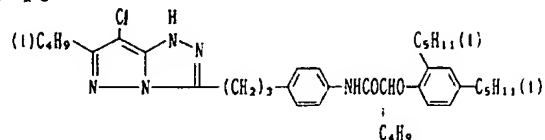
M-8



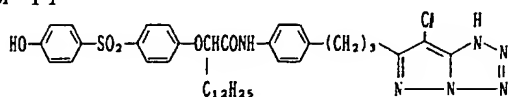
M-9



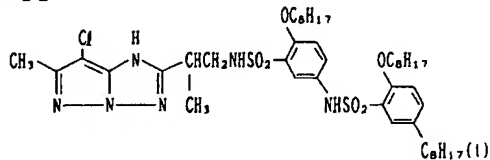
M-10



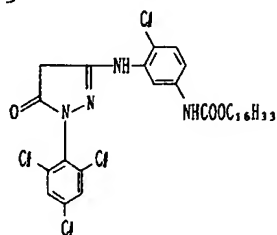
M-11



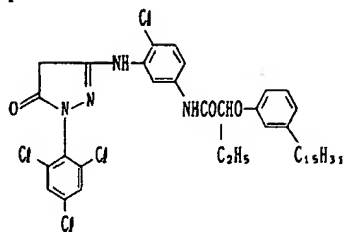
M-12



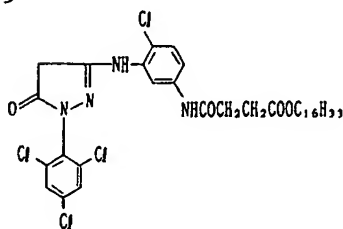
M-13



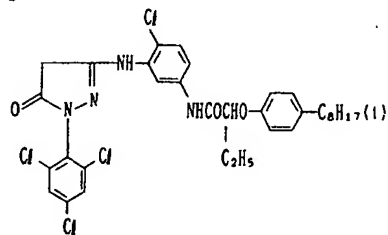
M-14



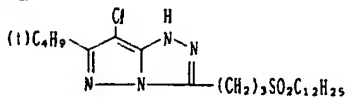
M-15



M-16



M-17



以下余白

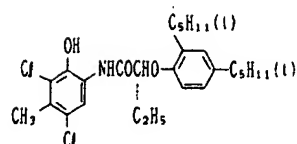
これらのマゼンタカプラーは、例えば米国特許3,684,514号、英国特許1,183,515号、特公昭40-6031号、同40-6035号、同44-15754号、同45-40757号、同46-19032号、特開昭50-13041号、同53-129035号、同51-37646号、同55-62454号、米国特許3,725,067号、英国特許1,252,418号、同1,334,515号、特開昭59-171956号、同59-182548号、同60-43659号、同60-38552号、リサーチ・ディスクロージャーNo.24626(1984)、特願昭59-243007号、同59-243008号、同59-243009号、同59-243012号、同60-70197号、同60-70198号等に記載されている化合物を含み、かつ、これらに記載されている方法に従って合成することができる。

また、本発明で用いられるシアンカプラーについては特に制限はないが、フェノール系シアンカプラーであることが好ましい。

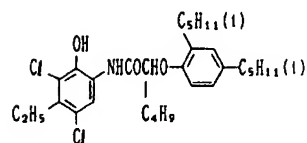
シアンカプラーの代表的具体例を挙げる。

以下余白

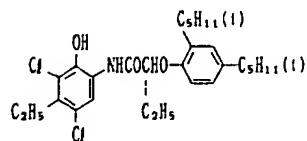
C-1



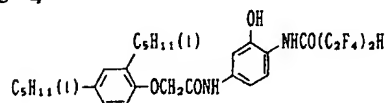
C-2



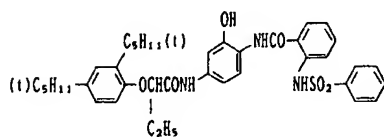
C-3



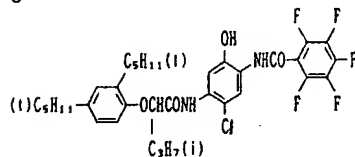
C-4



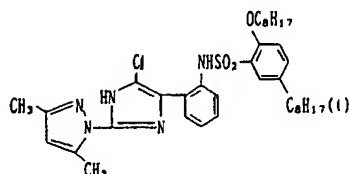
C-5



C-6



C-7



これらのシアンカプラーは、例えば米国特許2,423,730号、同2,801,171号、特開昭50-112038号、同50-134644号、同53-109830号、同54-55

380号、同56-65134号、同56-80045号、同57-155538号、同57-204545号、同58-98731号、同59-31953号等に記載されている化合物を含み、かつ、これらに記載されている方法に従って合成できる。

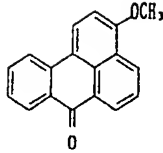
カラー写真材料中において、これらカプラーは酸化された芳香族第一級アミンハロゲン化銀現像剤と反応し、染料が形成される。

上記の現像剤はアミノフェノール及びフェニレンジアミンを包含し、これらの現像剤を混合して用いることができる。

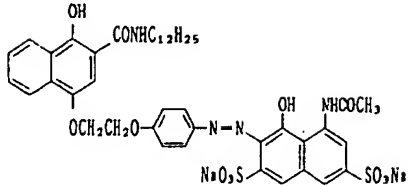
前述した本発明の化合物はカラー写真材料中、特に有機着色物質が形成される層又はその隣接層に存在させることが好ましく、通常ハロゲン化銀1モル当たり 1×10^{-3} モル～1モルの範囲で用いられる。

本発明において有機着色物質として用いることのできる他の色素の例として、下記のを挙げる事ができる。

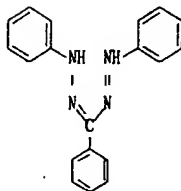
(1-1)



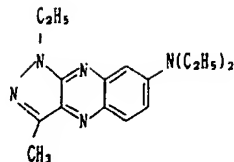
(1-2)



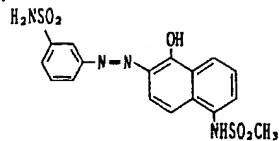
(1-3)



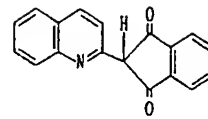
(1-8)



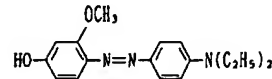
(1-9)



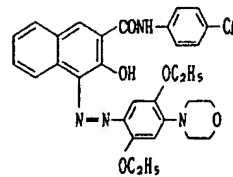
(1-4)



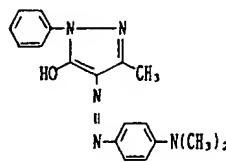
(1-5)



(1-6)



(1-7)



更に、本発明に好ましく用いられる他の型の染料としては、U.S. 3,851,673号、米国特許3,932,381号、同3,928,312号、同3,931,144号、同3,954,476号、同3,929,760号、同3,942,987号、同3,932,380号、同4,013,635号、同4,013,833号、特開昭51-113624号、同51-109928号、同51-104343号、同52-4819号、同53-149328号、リサーチ・ディスクロージャーNo. 15157 (1976)、同誌No. 13024 (1975)等に記載されたDRR化合物の酸化によって形成される染料を挙げることができる。

更にまた、本発明に用いられる他の型の染料としては、例えば英国特許840,731号、同904,364号、同932,272号、同1,014,725号、同1,038,381号、同1,086,352号、同1,097,064号、特開昭51-138021号、UST 900,029 (U.S. Defensive publication)、米国特許3,227,556号に記載されたときDDRカプラーのカラー現像主薬の酸化体との反応によって放出される染料もしくはカラー現像主薬の酸化体との反応によって形成される染料を挙げることができる。

以下余白

また、本発明に好ましく用いられる他の型の染料としては、特公昭 35-182号、同 35-18332号、同 48-32130号、同 46-43950号、同 49-2618号などに記載された色素現像薬を挙げることができる。

更に、本発明に用いられる他の色素としては、銀色素漂白法に用いられる各種の染料を挙げることができる。

本発明の化合物は一般に油溶性であり、通常は米国特許 2,322,027号、同 2,801,170号、同 2,801,171号、同 2,272,191号および同 2,304,940号に記載の方法に従って高沸点溶媒に、必要に応じて低沸点溶媒を併用して溶解し、分散して親水性コロイド溶液に添加するのが好ましく、このとき必要に応じてカプラー、ハイドロキノン誘導体、紫外線吸収剤あるいは公知の色素画像褐色防止剤等を併用しても何ら差し支えない。このとき本発明の化合物を2種以上混合して用いても何ら差し支えない。更に本発明の化合物の添加方法を詳述するならば、1種または2種以上の該化合物を必要に応じてカプラー、ハイドロキノン誘導体、紫

外線吸収剤あるいは公知の色素画像褐色防止剤等を同時に有機酸アミド類、カルバメート類、エステル類、ケトン類、炭化水素類および尿素誘導体等、特にジブチルフタレート、トリクレジルホスフェート、ジ-*i*-オクチルアゼレート、ジブチルセバケート、トリヘキシルホスフェート、デカリン、*N,N*-ジエチルカプリルアミド、*N,N*-ジエチルラウリルアミド、ペンタデシルフェニルエーテルあるいはフルオロパラフィン等の高沸点溶媒に、必要に応じて、酢酸エチル、酢酸ブチル、プロピオン酸ブチル、シクロヘキサノール、シクロヘキサン、テトラヒドロフラン等の低沸点溶媒を併用して溶解し（これらの高沸点溶媒および低沸点溶媒は単独で用いても混合して用いてもよい。）、アルキルベンゼンスルホン酸およびアルキルナフタレンスルホン酸の如きアニオン系界面活性剤および／またはソルビタンセスキオレイン酸エステルおよびソルビタンモノラウリン酸エステルの如きノニオン系界面活性剤を含むゼラチン等の親水性バインダーを含む水溶液と混合し、

高速回転ミキサー、コロイドミルまたは超音波分散装置等で乳化分散し、得られた分散液を親水性コロイド溶液（例えばハロゲン化銀乳剤）に添加し、用いることができる。

有機着色物質又は有機着色物質を形成しうる化合物と本発明の化合物の両者は写真要素中のいずれかの層、もしくはいくつかの層中に存在することができる。これらの物質は感光性の要素および写真拡散転写フィルムユニットに用いられる色素画像受容体のような非感光性要素中に存在していてもよい。着色物質及び本発明の化合物がこのような非感光性の画像記録要素中に含まれる場合には、これらは媒染されていることが好ましい。従って、このような用い方に対しては、本発明の化合物は、安定化すべき色素より移動して離れていくことのないように受像体の媒染層に保持され得るような分子形態を有していなければならない。

本発明の写真感光材料は写真感光材料業界で公知の方法により製造することができる。

本発明のカラー写真材料は、カプラー含有内型

カラー写真材料あるいはカプラーを現像液に含有させた外型カラー写真材料であってもよい。

上記カプラー含有内型カラー写真材料においては、常法に従って処理され、色像が得られる。この場合の主な工程は、カラー現像、漂白、定着であり、必要に応じ、水洗、安定などの工程が入りうる。これらの工程は漂白定着のように2つ以上の工程を一浴で行うこともできる。カラー現像は、通常、芳香族第1級アミン現像主薬を含むアルカリ性溶媒中で行われる。

本発明のカラー写真材料がカラー拡散転写用フィルムユニットである場合には、写真材料の処理は自動的に感光材料内部で行われる。この場合は、破裂可能な容器中に現像主薬が含有される。

本発明の写真感光材料としては、カラーポジフィルム、カラーネガフィルム、カラー反転フィルム、カラー拡散転写用フィルムユニット、銀色素漂白用感光材料、熱現像用カラー感光材料など各種のカラー写真感光材料が挙げられる。

本発明の方法において用いられる写真感光材料において、ハロゲン化銀乳剤は一般に親水性コロイド中にハロゲン化銀粒子を分散したものであり、ハロゲン化銀としては塩化銀、臭化銀、沃化銀、塩臭化銀、沃臭化銀、塩沃臭化銀およびこれらの混合物である。

〔実施例〕

以下、本発明の具体的実施例について詳述する。

実施例 1

ポリエチレン被覆紙からなる紙支持体上に、下記組成の各層を支持体側から順次塗設して、多色用ハロゲン化写真銀感光材料を作製し、試料 1 を得た。なお、化合物の量は 100cm² 当たりの量を示す。

第 1 層：青感性塩臭化銀乳剤層

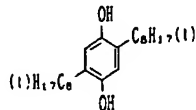
前記イエローカプラー (Y-2) 8mg、青感性塩臭化銀乳剤 (臭化銀 85 モル % 含有) を銀換算で 3.0mg、高沸点有機溶媒 (DNP) 3mg 及びゼラチン 16 mg。

第 2 層：中間層

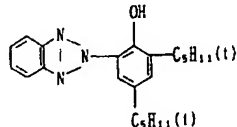
ゼラチン 9mg。

(試料作成に用いた化合物)

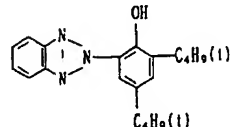
HQ-1



UV-1



UV-2



DNP: ジー i - ノニルフタレート

DOP: ジー 2 - エチルヘキシルフタレート

ハイドロキノン誘導体 (HQ-1) 0.45mg 及びゼラチン 4mg。

第 3 層：緑感性塩臭化銀乳剤層

前記マゼンタカプラー (M-14) 4.6mg、緑感性塩臭化銀乳剤 (臭化銀 80 モル % 含有) を銀換算で 2.5mg、高沸点有機溶媒 (DOP) 4mg 及びゼラチン 16 mg。

第 4 層：中間層

紫外線吸収剤 (UV-1、UV-2) 各々 3mg、DNP 4mg、HQ-1 0.45 mg およびゼラチン 14 mg。

第 5 層：赤感性塩臭化銀乳剤層

前記シアンカプラー (C-1、C-6) 各々 2mg、DOP 4mg、赤感性塩臭化銀乳剤 (臭化銀 80 モル % 含有) を銀換算で 2.0mg およびゼラチン 14 mg。

第 6 層：中間層

UV-1 2mg、UV-2 2mg、DNP 4mg、およびゼラチン 6mg。

第 7 層：

上記試料 1 において、第 3 層に表 1 に示した比較化合物および本発明の化合物をカプラーに対して、100 モル % になるような割合で添加し、重層試料 2 ~ 10 を作製した。

上記で得た試料を常法に従って光学楔を通して露光後、次の工程で処理を行った。

〔処理工程〕

	処理温度	処理時間
発色現像	33℃	3 分 30 秒
漂白定着	33℃	1 分 30 秒
水洗	33℃	3 分
乾燥	50℃ ~ 80℃	2 分

各処理液の成分は以下の通りである。

〔発色現像液〕

発色現像液 1 ㍺ 中、	
ベンジルアルコール	12ml
ジエチレングリコール	10ml
炭酸カリウム	25g
臭化ナトリウム	0.6g
無水亜硫酸ナトリウム	2.0g

ヒドロキシルアミン硫酸塩 2.5 g
 N-エチル-N-β-メタンスルホン
 アミドエチル-3-メチル-4-
 アミノアニリン硫酸塩 4.5 g
 を含有。NaOHにより pH 10.2に調整。

〔漂白定着液〕

漂白定着液 1 l 中、
 チオ硫酸アンモニウム 120 g
 メタ亜硫酸ナトリウム 15 g
 無水亜硫酸ナトリウム 3 g
 EDTA 第 2 鉄アンモニウム塩 65 g
 を含有。pH 6.7 ~ 6.8に調整。

上記で処理された試料 1 ~ 10 を濃度計（コニカ株式会社製 PDA-65 型）を用いて濃度を以下の条件で測定し、下記により耐光性および Y-ステインを求めた。

結果を表 1 に示す。

表 1

試料番号	色素画像安定剤	マゼンタ色素画像 残存率 (%)	Y-ステイン
1 (比較)	—	32	0.43
2 (比較)	比較化合物-1	50	0.40
3 (比較)	比較化合物-2	48	0.45
4 (本発明)	例示化合物-2	63	0.32
5 (本発明)	例示化合物-4	68	0.32
6 (本発明)	例示化合物-5	70	0.30
7 (本発明)	例示化合物-8	65	0.35
8 (本発明)	例示化合物-12	62	0.33
9 (本発明)	例示化合物-15	63	0.35
10 (本発明)	例示化合物-17	65	0.36

以下余白

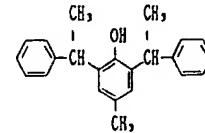
〔耐光性〕

キセノンフェードメータで 16 日間照射した後の色素残存率 (%)。

〔Y-ステイン〕

65℃、80%RHの高温・高湿の雰囲気下に 14 日間放置したときの未露光部の Y-ステイン（青色濃度の試験前後の差）を測定した。

比較化合物-1（特開昭 50-132925 号に記載の化合物）



比較化合物-2（特開昭 55-12129 号に記載の化合物）

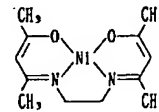


表 1 の結果から、本発明の化合物を用いると、マゼンタカラーから形成されるマゼンタ色素画像の安定化に有効であり、また、未発色部分の汚染の発生も抑制していた。

実施例 2

実施例 1 に使用した各ハロゲン化銀乳剤に代えて塩化銀 99.5 モル % の塩臭化銀乳剤を使用し、また、第 3 層のマゼンタカラーを M-8 に代え、表 2 に示す様に色素画像安定剤を変化させた以外は実施例 1 の試料 1 と同様の試料（試料 11 ~ 20）を作成した。

試料 11 ~ 20 を常法に従って光楔露光後、以下に示す処理を行った。

処理工程	処理温度	処理時間
発色現象	34.7 ± 0.3℃	45秒
漂白定着	34.7 ± 0.5℃	45秒
安定化	30 ~ 34℃	90秒
乾燥	60 ~ 80℃	60秒

〔発色現象液〕

純水 800 ml

トリエタノールアミン 8 g
 N, N-ジエチルヒドロキシアミン 5 g
 塩化カリウム 2 g
 N-エチル-N-β-メタンスルホン
 アミドエチル-3-メチル-4-
 アミノアニリン硫酸塩 5 g
 テトラボリリン酸ナトリウム 2 g
 炭酸カリウム 30 g
 亜硫酸カリウム 0.2 g
 蛍光増白剤 (4, 4'-ジアミノ
 スチルベンジスルホン酸誘導体) 1 g
 純水を加えて全量を 1 l とし、pH 10.2 に調整する。

〔漂白定着液〕

漂白定着液 1 l 中、
 エチレンジアミンテトラ酢酸第 2 鉄
 アンモニウム 2 水塩 80 g
 エチレンジアミンテトラ酢酸 3 g
 チオ硫酸アンモニウム (70% 溶液) 100 ml
 亜硫酸アンモニウム (40% 溶液) 27.5 ml

を含有。炭酸カリウムまたは水酢酸で pH 7.0 に調整し。

〔安定化液〕

安定化液 1 l 中、
 5-クロロ-2-メチル-4-
 イソチアゾリン-3-オン 1 g
 1-ヒドロキシエチリデン-1,
 1-ジホスホン酸 2 g
 を含有。硫酸又は水酸化カリウムにて pH を 7.0 に調整。

処理後の各試料の耐光性を実施例 1 と同様にし評価した。

その結果を表 2 に示す。

表 2

試料番号	色素画像安定剤	マゼンタ色素 画像残存率 %
11 (比較)	—	23
12 (比較)	比較化合物-1	35
13 (比較)	比較化合物-2	44
14 (本発明)	例示化合物-3	65
15 (本発明)	例示化合物-4	62
16 (本発明)	例示化合物-6	60
17 (本発明)	例示化合物-8	62
18 (本発明)	例示化合物-11	60
19 (本発明)	例示化合物-14	61
20 (本発明)	例示化合物-17	64

表 2 から明らかな様に、本発明の化合物を使用した試料は、良好な色素画像の耐光性を示した。

実施例 3

実施例 2 のマゼンタカプラーと同様に、イエローカプラー、シアンカプラーについても本発明の

化合物を添加したところ、良好な色素画像の耐光性を示した。

〔発明の効果〕

本発明によれば、有機着色物質の光に対する安定性を改良することができ、カラー写真材料に適した場合には、未染色部に汚染を発生することがないという効果を奏する。

出願人 コニカ株式会社
 代理人 岩間芳雄